1923

Ueber Azopikrinsäure.

(2,2′, 4,4′, 6,6′-Hexanitro-5,5′-Dioxyazobenzol)

STANFORD UNIVERSITY LIBRARY
FEB 4 1924

AUSZUG

AUS DER

DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

BEI DER

HESSISCHEN LUDWIGS-UNIVERSITÄT ZU GIESSEN

EINGEREICHT VON

FRITZ SCHLIEPHAKE

GEBOREN IN GIESSEN.

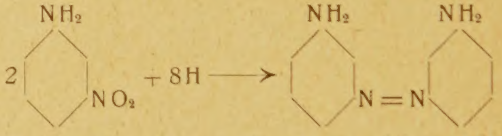
GIESSEN 1923

BUCHDRUCKEREI OTTO MEYER, GIESSEN, LUDWIGSTRASSE 30.

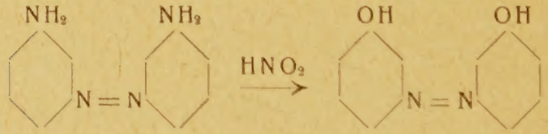
Genehmigt durch den Prüfungsausschuß
am 22. Febr. 1923.
Berichterstatter: Dr. Elbs und Dr. Brand.

Die früher bereits mehrfach versuchte Darstellung der Azopikrinsäure ist nunmehr auf folgendem Wege gelungen:

1. Bei der (am besten elektrochemischen) Reduktion von m-Nitranilin in alkalischer Lösung erhält man in guter Ausbeute m-Azoanilin[1]):

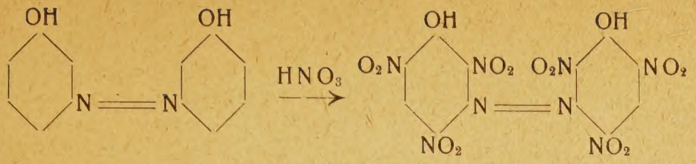


2. Dieses wird diazotiert und zum Phenol verkocht[2]):



3. Das erhaltene m-Azophenol wird mit einem Überschuß von etwa 15 $^0/_0$ Kalisalpeter in eisgekühlter konz. Schwefelsäurelösung unter Zusatz von rauchender Schwefelsäure nitriert. Gießt man dann das Nitriergemisch in Wasser, filtriert das Nitroprodukt ab und kristallisiert nach dem Trocknen aus Benzol um, so erhält man die Azopikrinsäure in Form ihrer Doppelverbindung in rubinroten, wohlausgebildeten Prismen, die bei 90^0 ihren Benzolgehalt verlieren.

[1]) K. Elbs u. O. Kopp, Z. f. Elektrochem. 5, 110 (1898—99).
[2]) K. Elbs u. W. Kirsch, Journ. f. prakt. Chem. (2) 67, 266 (1903).



Beim unvollständigen Nitrieren entsteht u. a. eine Pentanitroverbindung, die aus Benzol in dunkelgelben Nadeln vom Smp. 191^0 kristallisiert.

Die der Pikrinsäure stark ähnelnde Azopikrinsäure kristallisiert aus Eisessig in gelbroten Nadeln vom Smp. 242^0 und verpufft beim raschen Erhitzen. Sie ist leichtlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Aceton, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und konz. Salzsäure.

In wässeriger Lösung ist sie weitgehend in ihre Jonen dissoziert, also eine starke, zweibasische Säure, wie die folgenden für die elektrolytische Leitfähigkeit gefundenen Werte zeigen. v bedeutet die Anzahl Liter, in denen ein Grammmol Azopikrinsäure gelöst ist, μ die zugehörige molare Leitfähigkeit:

v	μ
64	667,6
128	708,8
256	730,0
512	741,6
1024	747,6

Mit Kohlenwasserstoffen bildet Azopikrinsäure ebenso wie Pikrinsäure unter Farbvertiefung Molekülverbindungen wie:

$$(HO)_2C_{12}H_2N_2(NO_2)_6 \cdots\cdots 2C_6H_6$$
$$(HO)_2C_{12}H_2N_2(NO_2)_6 \cdots\cdots 2C_{10}H_8$$

Die Salze der Azopikrinsäure sind rotbraun bis schwarzviolett gefärbt, gut kristallisiert und explosiv. Es wurden, auch in saurer Lösung, nur zweibasische Salze beobachtet. Sie sind sämtlich in Wasser löslich, schwerer löslich das Kalium- und Ammoniumsalz.

Analysiert wurden:

1. $C_{12}H_2O_{14}N_8K_2$
2. $C_{12}H_2O_{14}N_8Na_2 \cdot 2H_2O$
3. $C_{12}H_2O_{14}N_8(NH_4)_2 \cdot 2H_2O$
4. $C_{12}H_2O_{14}N_8Ca \cdot 7H_2O$
5. $C_{12}H_2O_{14}N_8Ba \cdot 4H_2O$
6. $C_{12}H_2O_{14}N_8Mg \cdot 4H_2O$
7. $C_{12}H_2O_{14}N_8Cu \cdot 8H_2O$
8. $C_{12}H_2O_{14}N_8Cd \cdot 4H_2O$

Lebenslauf.

Ich, Fritz Schliephake, evang. Konfession, bin geboren am 11. 7. 1898 zu Gießen, Kreis Gießen, als Sohn des prakt. Arztes Dr. Schliephake zu Gießen. Von Ostern 1904 bis 1910 besuchte ich das Gymnasium, von 1910 bis 1916 das Realgymnasium zu Gießen, das ich am 25. 3. 1916 mit dem Reifezeugnis verließ. Am 1. 5. 1916 trat ich in das Heer ein, nahm an den Feldzügen in Rußland und Frankreich teil und wurde am 31. 1. 1919 als Leutnant d. R. entlassen. Seitdem widmete ich mich dem Studium der Chemie. Nach 2 Semestern Studium in Gießen und ebensovielen in Göttingen bestand ich dort am 23. 3. 1920 das anorganische Verbandsexamen und setzte dann meine Studien in Gießen fort. Am 11. 2. 1921 bestand ich das organische Verbandsexamen, am 27. 10. 1921 die physikalisch-chemische Ergänzungsprüfung. Zum Abschluß meines Studiums übernahm ich vorliegende Arbeit.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem verehrten Lehrer Herrn Geh. Hofrat Prof. Dr. Elbs für die rege Anteilnahme und jederzeit hilfsbereite Unterstützung, die er mir während meiner Arbeit zuteil werden ließ, an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszudrücken.